

昭和47年 5月 8. 日

特許庁長官 井 土 丈 久 股

1. 强 明 四 名 梅

発信性ポリエテレン製脂粒子を製造する方法

2.発 明 老

2) ## アラ アルト(### 任 . 所 東東市中最美丘1丁241 6 2音地 20-14-305月 2) ## 年 (4-1-4) ## 年 (4-1-4)

3.特許出婦人

郵便番号 630 27#ナ けはつり 住 所 奈良市南京将4

4. 節付金額の自始

(1) 40 # (20

(2) 射 和 曹

47 045603

投資 序 47. 5. 10 不過第二日 日

1 iš

方式 (3)

19 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-5473

④公開日 昭49.(1974) 1-16

②特願昭 47-45663

②出願日 昭(1.(1972) 5.8

審査請求 未請求

(全7頁)

庁内整理番号

50日本分類

6363 37 6363 37 6779 45 250H501.22 250H502,24 260JE 111

発明の名前

発復性ポリエチレン樹脂粒子を製造する万法 2. 特許確求の範囲

NI優が 0.3 乃至10、密度が 0.9 3以下及び 軟化組度が 85 で以下のポリエチレン 関節な子に、 取関脈を架構せしめる架構剤と、 節配胸脂に対し て30 乃至100 直量分のスチレン系単量体と、 数単量体を直合せしめる配底とを加えて助配由脂 の架構及び前配単量体の直合により生成したポリス ナレン関脂を含有する予め架構されたポリエチレン 割脂粒子に、 数関脂粒子を溶解しないか又は かに彫調せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめる ることを特徴とする発泡性ポリエチレン関脂な子 を殺遣する万法。

5. 発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリエテレン樹脂粒子を製造する方法に関するものであり、更に詳しくは発泡性ポリエテレン樹脂粒子を加熱して予備発泡粒子と

なし、 類発的粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない型 臨内に充填し、更に加熱することにより任意の成 形体を得る限に、 高倍率に予備発的することので きる、 成形性の体的で優れた、 及び開性に置む成 形体となし得る発的性ポリエテレン樹脂粒子を裂 強する方法に関するものである。

る際に用いられる、例えば水性鉄質甲にポリステレン関加粒子を酷機せしめ、これに少量の耐配粒子を簡機せしめ、これに少量の耐配粒子を布所せしめる溶剤と発泡剤とを加えて耐蛇粒子中に発泡剤とするでは、力佐、人のでは、一般などでである。 仮りにかいる 万法が 乗れることができないのである。 仮りにかいる ア 法がより はったとしても 可 関化された 個 異に かける、即 5 発 他 時にかける 粘 弾性 傾が ポリステレン 関 脂に比較して 極 めて 決いため 成形 条件 が 厳しく 好 種 な 成 形 体 を 得ることが 的 強 で るる。

発泡性ボリエテレン樹脂粒子中に含まれている 易揮発性脂肪族炭化水梁から成る発限剤の飲逸を 防止する、及び発泡時における粘弾性を調節する 手段として、ポリエテレン樹脂を架備する方法が 提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を助じ て含有せしめた後、発泡剤が散送しない間に放射 服を照射して架備せしめる方法、及び等公昭45 -32622号公報に示されている発泡剤の含満

及びある程度制性に改善された欧形体を得ること のできる効果を有するものであるが、ポリエテレ ン樹脂の架底とステレン単量体の真白と発泡剤の 含反とを同時に行うため、発根剤により粘度低下 を来たし、これがため复合時間に長時間を喪し、 これを切ぐにはポリエチレン樹脂粒子に対するス チレン単量体の使用量が20度量多以下に制収さ れ、またステレン集製体の真分が高度下で行われ るため、ポリエテレン樹脂粒子中のポリスチレン 樹脂は低重合度のものを多く含む。七のため加熱 して予備発泡粒子のなした際、予備発泡粒子の気 抱が不均一になったり、二次発想力が劣るため成 形性の使れたものが得られない、及び脳性に使れ、 た成形体が得られない欠点がある。さらに常腐常 圧で気体状のコープロパン、コープラン、ジクロ ロジフルオロメタン等の発泡剤を使用するとき、 反応系が高圧力となり、高圧オートクレープを必 安とし、経済的ではない等の欠点があった。

特別 昭49- 5473(2) と梁偏とを随稿底中で同時に行り方法等が公知で ある。前者の方伝によれば短時間で果稿すること ができるが、設備費に英大な貸用を扱し、したが って付られた発包性ポリエテレン樹脂粒子が高価 殆になり柱貨的に好ましくない。 使者の万法にひ いては、架備と含使とを何時に行うものであるか ら、当然発泡剤の含度が果確温度で行われる関係 上、発泡剤として常時気状を呈するロープロパン、 ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメ タン等を使用する場合、圧力が異常に上昇し、と の様を圧力下で架備・含義を行うと梁幡が完全に、 完結する前に、前記圧刀によりポリエチレン樹脂 双子が偏平状態となり好適な発泡性ポリエテレン 樹脂粒子を提供することができず、及びからる圧 力の下で行うには高温高圧容器を必要とする欠点 があった。

更に特公昭 6 5 - 3 2 6 2 3 号公様による方法 も受案されている。との方法によればポリエテレン樹脂粒子中にポリステレン樹脂があ一に含まれたものとされているため発泡剤の散逸を筋止する

子と同等ないしはそれに近い発泡倍半を得るとと のできる、及び他めて優れた成形性を有する、且 つポリエテレン樹脂特有の性質を粗容せず恥性の 援れた発根性ポリエテレン樹脂粒子を製造する万法 伝について飲意研究せる結果、特定のポリエチレ ン湖脂粒子中に、鉄粒子の浪量に対して30万金 100五数多のポリステレン樹脂を分散含有セレ めることにより、従来の欠点を一挙に解係すると とができることを知見し本発明を完成したのであ る。即5年始明は、MI値か0.3万至1.0、密度 が 0.9 3以下及び飲化温度が85 セ以下のポリエ テレン樹脂粒子に、鉄樹脂を架備せしめる梁鶴刹 と、順配樹脂に対して30乃至100直貨場のス テレン糸単世体と、数単 食体を直合せしめる触媒 とを加えて前記樹脂の栄嬌及び前記単量体の直合 を行わしめ、次いで待られた前配単量体の単台に より生成したボリスナレン樹脂を含有する予め架 構されたポリエチレン樹脂粒子に、放樹脂粒子を 形解しないか又は僅かに彫刻せしめるにすきない 発旭剤を含役せしめることを特徴とする発泡性ボ

リエテレン関脳粒子を製造する方法、を共旨とす るものである。

本発明方法におけるポリエテレン包括としては、 エテレンの単波盧台体、エテレンを主として含む 共复分体、例えばエチレンと酢酸ビニルの共直合 体、エテレンと塩化ビニルの共進合体、エテレン とメテルメタアクリレートと共复合体等の球状乂 はペレツト状みの位子形のものが挙げられる。符 化本発明方法では上記ポリエチレン側縮としては、 ■ I 値が 0.3 乃至 1 0 の範囲内にあり、密度が 0. 93以下及び軟化温度が85℃以下のものに特定 される。即ち密度が0.9 3以上及び軟化温度が85 で以上のポリエテレン樹脂粒子にはスチレン系単 量体が速やかに吸収されず均一にポリステレン樹 脂を含んだポリエチレン樹脂粒子を得ることがで さない。又以1個が10以上のものはかりに均一 にポリスチレン樹脂を含み且つ発泡剤を充分に含む 使させたものであっても、発泡剤の保持力が弱い 上加熱しても所期の発泡倍数を示すものが得られ ないが、XI値が03万至10の範囲内のポリエ

特間 昭49— 5473(3) テレン関胎粒子を使用することにより、発泡剤の 保持性ならびにその発泡力を効果的に発揮をしめ ることができ、又簡度が 0.9 3以下及び軟化値度 が 8.5 で以下のものを使用することによりエテレ ン系単量体の戦収が速やかに行われる結果重合に より生成したポリステレン関胎が均一分散したも のが得られる等の理由によるからである。

本発明方法では上記ポリエテレン物版 女子を架 機 せしめるため に 架 橋 削 が 使用される。 か 3 る 梁 橋 削 としては、 ツー t ー ブ チルパー オ キ サ イ ド、 t ー ブ チル・ ク ミ ル・ パー オ キ サ イ ド、 グ ー ビ ス (t ー ブ チル パーオ キ サ イ ド、 グ ー ビ ス (t ー ブ チル パーオ キ シ)・ リー ジー イ ソ ブ ロ イ ル ペン ピ ー ナ ル パー オ キ シ)・ ペ キ シ ン ー ス 5 ー ジ イ ナ ン ン ー ス 5 ー ジ イ ナ ン ン イ ー ン ン イ ル・ パー オ キ シ)・ ペ キ シ ン ー ス 5 ー ジ ビ ル・ パー オ キ シ)・ ペ キ ウ ン イ ン ブ ロ ビ ル・ ガー ボ ネー ト ラ を 挙 げる こ と か で き る。 こ れ ら の 条 機 剤 は、 少 レ ス 単 貴 体 の 直 台 反 応 に 文 隊 を 来 た † こ と の な メ テ レ ン 系 単 貴 体 の 直 白 反 応 に 文 隊 を 来 た † こ と の な

磁剤に耐解させて、ポリエチレン樹脂粒子中に含 酸せしめるか、欠はスチレン系単量体に指解させ て、スチレン系単量体と共にポリエテレン樹脂粒 子中に含複せしめる。

本発明方法においてはステレン糸単量体が用い られる。用いるスチレン系単量体としては、スチ レン単量体义はスチレンを主成分とするステレン 単量体と共夏合可能な単量体との進合物、例えば ステレン単量体とCCーメテルステレン、アクリロ ニトリル、メチルメタアクリレート、ジメテルマ レエート、ジエチルマレエート、ジビニルペンセ ン等の単量体との進合物が用いられる。

しかして上記ステレン系単貴体の使用量は、ポリエチレン樹脂粒子の重量に対して30万至100 重量%である。

本免明方法ではステレン系単量体をポリエナレン機能 柱子に対して上配範囲内で使用することを1つの免破としている。即ちポリエチレン機能のみで構成された免泡ポリエチレン機能成形体は、 軟性に富みすぎて重量物の包装及材としては飛る ないが、忽然せしめた場合無値を発生せしのない 及び耐油性、耐溶剤性に優れた技所を有する。一 ガポリスチレン樹脂の今で構成された発泡ボリス チレン樹脂成形体は剛性に優れているが、忽熱時 に無速を発生し、又耐油性、耐溶別性が熱い欠点 がある。とこつが、本発明方法により生成された スチレン樹脂を含有する発泡ボリエチレン樹脂の 形体は、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂の でれぞれの長所を最ね鍋とたものを得るととがで もる。スチレン系甲量体の便用量が30度量多以 下では剛性が弱く、又爲 音楽の成形体を得るとポリ エチレン樹脂のなが、又爲 音楽の成形体を得るとポリ エチレン樹脂の本質が矢のれ、久無遅を発生した り、耐油性、耐熱剤性が扱われるので好ましくな

スチレン采率量体は本発明方法において使用されるポリエチレン樹脂粒子に加えられると選やかに、前配ポリエチレン樹脂粒子中に吸収されるが、 一度に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一に 分散吸収されるので好ましい。加える方法はポリ

(4)

ビニルアルコール、メナルセルローズ等の水溶性 高分子物質、無酸カルシウム、ビロ病酸マグネシ ウム等の水に脂肪性無限物質等の感得剤を水に 0. 0 1 万至 5 直重多分散せしめた水性斑質中にポリ エチレン樹脂粒子を分散せしめた後、ステレン系 単量体が葯加する方法、等が採用される。

スチレン系単量体を吸収せしめたポリエテレン 物脂粒子は、発泡剤の筋加・含硬に先立ち削肥ス チレン系単量体の宣合及びポリエチレン樹脂の架 低が行われる。

ステレン系単量体を重合せしめるのに本発明方法では触旋を使用する。この地級としては一般に 融資重合用触級として使用されているものがその まン使用されるが、七の例を挙げると、ペンソイル・ペーオギサイド、ラウロイル・ペーオギサイド、エーブテル・パーペンソエート、エーブテル・パーピスレート等の イ 吸過酸化物、 アソビス・インブチルニトリル、 アソビス・ジメチルバレロニトリル等のアン化合物等である。これらの触媒 は 単独に、 又は 2 植以上併用してもよい。 本発明!

ジクロロフルオロメチン、ジクロロジフルオロメ チン、クロロジフルオロメチン、ジクロロテトラ フルオロメチン等のハロゲン化尿化水素類を辛げ ることができる。これらの発泡剤は単波に及び2 徴以上残合して用いることができる。

しかして、発和剤の松加時期は、ステレン系単 量体の重合シよびポリエチレン樹脂の栄養終了後 である。

本発射力法では、スチレン系単量体の直合かよびポリエチレン関節の架構後に発泡剤を前別することを特徴としている。即5発泡剤の飛加を架積と直合との間に行うと、架偏温度は100で以上のق度を必要とするため、このような恒度率件下では発泡剤の圧力が高くたり高時のオートクレーブを必要として経済的でない。またポリエチレン関節な子が損平状態となり、好適な発泡性ポリエチレン関節な子を得ることはできないが、本発明方法では、直台・架偏長了後に発泡剤を添加するため、架偏温度、便にはポリエチレン関節な子の軟化点以下の、例えば40万至500での個层下で

特別 昭49-- 5473(4) 方法において使用するこれらの触媒は、ポリエチ レン費脂粒子中に吸収されるステレン系単量体に、 または重合反応に支撑の来だすことのない格剤に 格解せしめて用いられる。かりる船削としては、 トルエン、ペンセン、1、2-ジクロルブロバン 等を挙げることができる。

本名明万任において、発泡性ボリエテレン樹脂 位子を得るために発泡剤が使用される。発泡剤は ボリエテレン樹脂を形解しないかまた性値か に影調させるだけの性質を持ったもので、その辨 点がボリエテレン樹脂の軟化点より低いもので、 電温器圧で気体状义は核体状のものが使用される。 かいる発泡剤としては、ローブロバン、ローブタン、100一ブタン、100一ベンタン、 100一ベンタン、 オオペクタン、イソベンタン等の脂肪族 反化水 紫頸、シウロブタン、シクロペンタン等の強大脂肪族 反化水素 類、及びメテルクロライド、 エテルクロライド、 メチレンクロライド、

も元分に含めてしめることができる。又、重合と 発泡剤の感加とを別々に行うため、重合時に発泡 別による粘度低下を来たすことがないので、重合 時間に投降間を要することなく、又粉末重合体の 生成もない。以上のことからスチレン系車量体の 使用量を30重量多以上にすることも可能となっ たのである。

したがつて、ポリエチレン樹脂のみ、又は20 重量多以下のスチレン系準量体の使用量で待ちれたポリスチレン樹脂を含有するポリエチレン樹脂 で形成された発泡ポリエチレン樹脂成形体は、開 性の少い非常に柔軟性に貫むため直量物の包装或 いは延繋材料の使用に供することができなかった のであるが、本発明方法によって得られた成形体 は 桝性に としため直量物の包装成いは延繋材料用 に使用することができるのである。

更にポリステレン樹脂を含有しない条備された ポリエテレン樹脂に発泡剤を含使せしめるには高 酸または長時間を慢するが、本発明方法の如き予 め架備されたポリエチレン樹脂粒子にはポリスチ レン樹脂の含有量が多いため、低温でしかも短時間に発泡剤の含英を行うととができる。したがって、前圧容器を必要とせず、粒子の形状が編甲状 額になるとともない。

本発明方法によって得られた発泡性ポリエテレン樹脂粒子は、発泡剤の貯蔵安定性及び成形性の優れたポリスチレン樹脂を多量に含有すると共にポリエテレン樹脂自体も保備されているため、発泡剤の散送を値少にすることができ、一定期間放置後も高倍率に発泡することができるので、複過な発泡成 形体を得ることができる。

更に本発明方法では、440条列、着色剤、金電筋 止剤等を更に加えることができる。

本発明力法は上述したように権々の作用効果を 接するものであるが以下実施例により更に具体的 に叔明する。

奥庞例 1

内谷様 5.6 2 のオートクレーブに納水 2.0 0 0 9 及び 脳痛剤としてピロリン酸マグネシウム 9 9、ドテシルペンセンスルフオ 軽敏ソーダ 0.4 9 を加

を示し、これまで化ない良好な発泡剤の保持性を 示すことが越められた。

実旅例 2

・ 突着例 1 にかいて、ポリエチレン機能収子の使用量を 1,500 g に、ジクミルバーオギサイド量を 30 g に、ベンゾイルバーオギサイド量を 5 g、エーブチル・バーベンゾエート量を 0.5 g、ステレン単量体量を 500 g (ポリエチレン機能校子に対して約55 重量多に相当)に代えて重合時間を 3 時間にして以外全て実成例1と同一の条件で行った。ローブタンの合有量は 8.51 重量多であった。

付られた 校子を実施例1の方法で予询発配させたとこう、60倍に発泡した予は発泡セ子が得られた。この校子の気配数は1 = 2中で50~80個であった。この校子を成形した結果、比直0025で、機分の低めて優れた成形体が得られた。7日、15日、30日経過後の発浪语率は、35、32、27倍であった。

上記で得られた成形体を煮焼したところ、魚蠟

もった。

この粒子を24時間、15七の温度に採った選 内で光分に熟成させた後、水無気にて、水無気圧 0.4 館の圧力下で1分30秒加無した結果、55 倍に発泡した予備発泡粒子が得られた。この予備 発泡粒子の中心部を切断して内部の気泡状態を観 襲したところ、1∞1中に占める気泡数は80乃至 100個で、中心部も均一であった。このことか 5、粒子の中心部まで発泡剤が均一に含浸されていることが確認できた。

この予保発地粒子を常盛で6時間放成した後、30×30×7.5 cmの大きさの型器内に充填し、水蒸気には0.8粒の圧力下で1分20秒加熱した後、2分間合却して型を開放して粒状の成形体を取り出した。得られた成形体は各粒子が完全に服備した比重0.018で、腕性のある発泡ボリエチレン樹脂成形体であった。

付られた発砲性ポリエテレン関源粒子を7日、 15日、30日放催した彼の発砲倍率を測定した ところ、失々45、40、30倍の予備発砲倍率 特別 昭49— 5473(5) えて水性媒質とし、次にこれにHI優が 0.5、密 屋 0.9 2 6 及び軟化塩度 8 3 てのポリエテレン樹 脂粒子(商品名ミラソン A O B - 3 O b 、三井ポ リケミカル社裂)1.0000を胚梢せしめ、撹拌 速度を3'20 r.p.m.にあわせた。別に架鉄剤とし てジ・クミル・パーオキサイド200と直合用触 斑としてペンソイル・パーオキサイド100枚び エープチル・パーペンソエート19とを1000 2のスチレン単量体(前配示りエチレン樹脂収子 に対して100直盤がに相当)に形解させて単盤 休格液となし、酸格液を防配水性深度中に徐々に 商下してポリエチレン樹脂粒子に破収させたがら 85℃の延度化→時間競技して直台を行い、その 後140℃の磁波に昇延し3時間総改張搾した使 冷却する。谷谷内温度が60℃になった時点で3 0010ロープタンを圧入し、4時間撹拌磁続し た後冷却して取出し、彼を加えて懸狗剤を分解し

かくして得られた粒子中にはューブタンが 9.2

4 塩量多さまれていて形状も原形を保つたもので

の値めて少いものであった。

夹底侧3

突施例1におけるポリエテレン物脂粒子として、 MI値が8、密度が0.919、软化強度が83℃ のポリエテレン樹脂粒子(商品名ノバテンク1M -400 三変化成数)を使用した以外全て突成 例1と同条件で行った。

得られた粒子は、カーブタンを9.1 2 重量多合有してかり、予備発電倍率5 2 倍、得られた成形体は0.0 1 8 の比重を有する、外級・破損共働めて優れたものであった。また予備発限粒子の気度数は1 = 中に6 0~100 個を占める酸細均一なものであった。

この発泡性ポリエテレン関脳粒子を7日、15日、30日放曜した後の発泡倍率は失々47、41、36倍であった。

実施例 4

災応例3におけるポリエテレン物脂粒子の使用 量を1200%に、ジクミルパーオギサイド量を 24%に、ペンゾイルパーオギサイド量を8%;

使化成裂)に代えた以外、実施例3と全く同様に 取台・架偶ならびに発泡剤の含度を行った。

待られた双子中にはカーブタンがの政意が含まれていて形状も版形を供っているにもからわらず、2 4時間熱風鼓の予御発泡倍率は2 5 倍のものしか待られなかった。その10日鉄の発泡倍率も10で、このように以1値があまりに高いものは高発泡倍率に発泡するものが得られないこと、及び発泡剤の保持力も弱いことを示している。

比較例2.

実施例もにおいて使用したポリエテレン樹脂粒子を、MI質が0.3、密度0.935のポリエテレン樹脂粒子(商品名ユカロン BO-60 A 三菱油化致)に代えた以外、実施例4と全く同様に直合・架線ならびに発泡剤の含浸を行った。

得られた粒子中にはローブタンが B.5 重量多含まれていて形状も原形を保っているにも拘らず、水紙気で加熱しても全く発泡しなかった。 比較例 5

実成例えておいて使用したボリエチレン樹脂的

特別 昭49- 5473(6)、 セーブナル・パーペングエート量を 0.8 m に、ス テレン単量体の使用量を 8 0 0 m (ポリエテレン 樹脂粒子に対して約 6 m 重量分に相当) に代えた 以外実施例1と全く同一の条件で、重合・架備・ 含浸を行った。

得られた粒子は、ローブタンを 9.0 2 建量 9 含 有していて、予備発和倍率 4 8 倍に発用する 発担性 ポリエチレン 樹脂粒子であった。この予備発担粒子の気相数は 1 ㎡中 6 0 ~ 8 0 個で、この予備発担税子を使用して成形した場合、外域・搬滑共に優れた比重 0.0 2 0 の発担ポリエチレン 成形体が得られた。

得られた発泡性ポリエテレン樹脂粒子の7日、 15日、30日経過酸の発泡語率は、夫々62、 35、31倍で、発泡剤の保持性、成形性の強め て後れたものであった。

比較例1

実施例3において使用したポリエテレン樹脂校子を、MI値が22、密度0919のポリエテレン樹脂校子(商品名ノバテンクLM-420 三・

子を、MI値が0.5、密度0.920、軟化限度が90℃のポリエテレン機脂粒子(商品名ユカロン BB-30 三淡油化穀)に代えた以外は突施例1と同一条件で复合・栄養及び発度剤の含度を行った。

・ 得られた粒子中にはnープタンがB直量場合まれていて形状も原形を保っているにもからわらず、2 4 時間熟成後の予備発泡では15 倍のものしか得られなかった。

出願人 楔水化成品工業株式会社

代长者 福 本 正 难

(7)

5. 前記以外の発明者

特別 昭49— 5473(7)

(1) 免明者

住 所 茨城県福島部総和町下辺見1336番地

日名北森 典 卿